

Ethynylphosphoniumsalze, 2<sup>1)</sup>**Eine neue Methode zur Darstellung von Ethynyltriphenylphosphoniumsalzen***Hans Jürgen Bestmann\** und *Lothar Kisielowski*Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,  
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 20. Juli 1982

Die Reaktion von substituierten (Benzoylmethylen)- und (Carbamoylmethylen)triphenylphosphoranen mit dem Addukt von Brom an Triphenylphosphan in Gegenwart von Triethylamin führt zu (Phenylethynyl)- bzw. (Aminoethynyl)triphenylphosphonium-bromiden. Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der neu dargestellten Produkte werden diskutiert.

**Ethynylphosphonium Salts, 2<sup>1)</sup>****A New Method for the Preparation of Ethynyltriphenylphosphonium Salts**

The reaction between substituted (benzoylmethylene)- and (carbamoylmethylene)triphenylphosphoranes and the adduct of bromine to triphenylphosphane in the presence of triethylamine gives rise to the formation of (phenylethynyl)- resp. (aminoethynyl)triphenylphosphonium bromides. The <sup>13</sup>C NMR data of these compounds are discussed.

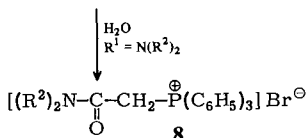
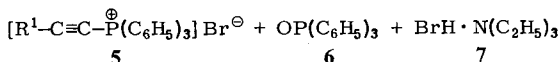
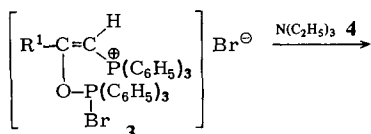
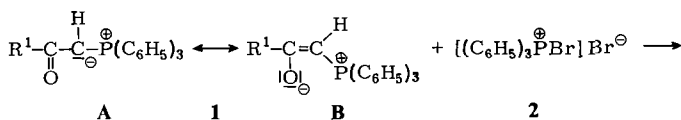
Ethynyltriphenylphosphoniumsalze (**5**) wurden erstmalig von *Viehe* und *Franchimont*<sup>2)</sup> aus Halogenacetylenen und Triphenylphosphan hergestellt<sup>3)</sup>. Die präparativ interessanten Verbindungen **5**<sup>3-5)</sup> erhält man auch durch Umlagerung der entsprechenden Propargylphosphoniumsalze<sup>4)</sup> sowie durch Reaktion von aromatischen Säurechloriden mit Hexaphenylcarbodiphosphoran<sup>1)</sup>. Im folgenden berichten wir über eine neue Synthesemöglichkeit für aromatisch substituierte Ethynyltriphenylphosphoniumsalze sowie die bisher unbekanntenen *N*-substituierten (Aminoethynyl)triphenylphosphoniumsalze.

**Ethynyltriphenylphosphoniumsalze durch Desoxygenierung von Acyl-Yliden**

Wir haben früher gezeigt, daß das Triphenylphosphandibromid **2** ein ausgezeichnetes Reagenz für Dehydratisierungsreaktionen darstellt<sup>6,7)</sup>.

Setzt man die durch Acylierung von Methyltriphenylphosphoran (**9**)<sup>8)</sup> leicht zugänglichen Acylphosphorane **1** mit  $R^1 = \text{Aryl}, N(R^2)_2$ , die durch die Mesomerie **1A** ↔ **1B** beschreibbar sind<sup>9)</sup>, mit Triphenylphosphandibromid **2** in Gegenwart von Triethylamin (**4**) um, so bilden sich die Ethynyltriphenylphosphonium-bromide **5** (Ausb. 63 – 93%), Triphenylphosphanoxid (**6**) und Triethylammonium-bromid (**7**).

Wir postulieren, daß **2** primär elektrophil am Sauerstoff<sup>10)</sup> von **1** angreift unter Bildung von **3**. Dieses unterliegt dann durch Einwirkung von **4** einer β-Eliminierung unter Bildung von **5**, **6** und **7**.

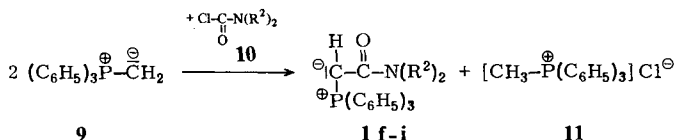


	R <sup>1</sup>
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
b	4-CH <sub>3</sub> O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
c	4-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
d	4-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
e	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>
f	N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
g	N(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
h	N(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>
i	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>

Die Abtrennung des bei der Reaktion entstehenden Triethylammoniumbromids (7) erfolgt bei den Salzen **5a–f** durch Ausschütteln mit Wasser. Die Phosphoniumsalze **5g–i** müssen durch fraktionierende Kristallisation aus Tetrahydrofuran/Benzol isoliert werden, da sie mit Wasser leicht in die (Carbamoylmethyl)triphenylphosphoniumsalze **8** übergehen.

Die (Aminoethinyl)triphenylphosphoniumsalze **5f–i** stellen einen neuen Typ von Push-pull-Acetylenen dar. Die für ihre Darstellung benötigten Ausgangs-Ylide **1f–i** gewinnt man durch Reaktion von 2 mol Methyltriphenylphosphoran (**9**) mit den entsprechenden Carbamoylchloriden **10**. Bei der Reaktion fällt das durch Umylidierung<sup>(11)</sup> gebildete Phosphoniumsalz **11** aus unpolaren Solventien aus.

Die Synthese von aliphatisch substituierten 1-Alkinyltriphenylphosphonium-bromiden **5** gelingt nach dem beschriebenen Verfahren nicht. Ebenso wenig führt die Umsetzung von (Ethoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1**, R<sup>1</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bzw. (Phenoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**1**, R<sup>1</sup> = OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zu den *O*-substituierten Ethinyltriphenylphosphoniumsalzen **5** mit R<sup>1</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>(12)</sup>.



### Spektroskopische Eigenschaften der Ethinyltriphenylphosphoniumsalze

Die IR-Spektren der Ethinyltriphenylphosphoniumsalze **5** sind durch die Bande der C≡C-Valenzschwingung bei 2180 bis 2080 cm<sup>-1</sup> gekennzeichnet.

Die Aufnahme der Massenspektren gelingt mit Hilfe der Felddesorptionstechnik. Alle FD-Massenspektren zeigen als Molekülion das Kation des Ethinyltriphenylphosphoniumsalzes **5**. Eine Fragmentierung tritt nicht auf<sup>(13)</sup>.


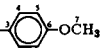




Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Salze **5** liegen in einem engen Bereich von  $\delta = +5$  bis  $+7.2$ . Sie sind damit, wie bereits früher festgestellt wurde<sup>1,14,15</sup>, gegenüber Alkyl- und Vinyltriphenylphosphoniumsalzen deutlich hochfeldverschoben. Ob dieser Effekt auf eine Wechselwirkung des  $\pi$ -Elektronensystems der Dreifachbindung mit dem P-Atom zurückzuführen ist<sup>14,16</sup>, vermögen wir nicht mit hinreichender Sicherheit zu entscheiden.

Die chemischen Verschiebungen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **5** sind in Tab. 1 zusammengefaßt<sup>17</sup>, in Tab. 2 die  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen, daß das  $\pi$ -Elektronensystem der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung in den Ethinyltriphenylphosphoniumsalzen **5** durch den Elektronenakzeptorcharakter der Triphenylphosphoniumgruppe und den Einfluß der Gruppen an C-2 erheblich polarisiert<sup>18</sup> ist.

Die Signale von C-1 ( $\delta = 47.8$ – $73.0$ ) sind gegenüber denen von C-2 ( $\delta = 119$ – $126.9$ ) stark hochfeldverschoben. Die Absorption von C-2 erscheint dabei relativ zu den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen in Acetylen<sup>19</sup> bei tieferem Feld. Die Polarisation wird in den Salzen **5f**–**i** durch den Donoreffekt der Aminogruppierung gegenüber den Verbindungen **5a**–**e** mit aromatischem Rest verstärkt. Dies macht sich besonders deutlich in

Tab. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ethinyltriphenylphosphoniumsalze. Chemische Verschiebung relativ zu TMS als internem Standard. Bezeichnung der C-Atome:  $\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{P}^+\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$

$\text{R}^1$	<b>5</b>	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7
	<b>a</b>	133.0	130.9	135.8	117.6	68.7	118.5	116.3	133.7	129.0	– a)	
	<b>b</b>	133.1	130.9	136.4	118.4	67.7	120.3	108.1	–	115.2	163.5	56.0
	<b>c</b>	133.1	130.9	136.0	118.1	68.3	119.4	113.5 <sup>b)</sup>	133.6 <sup>c)</sup>	130.0	144.5	22.1
	<b>d</b>	133.3	131.0	136.1	117.7	70.0	117.3	115.6	135.2	132.6	128.4	
	<b>e</b>	133.4	131.1	136.3	117.2	73.0	114.6	123.1	135.7	124.0	149.5	
$-\text{N}\left[\text{C}_6\text{H}_5\right]_2$	<b>f</b>	132.8	130.7	135.7	119.6	48.8	116.0	139.4	121.7	130.4	127.4	
	<b>g</b>	132.7	130.6	135.4	120.0	49.7	118.8	140.0	116.1	129.8	124.6	40.2
$-\text{N}\left[\text{C}(\text{CH}_3)_2\right]_2$	<b>h</b>				<sup>d)</sup> 121.6	51.9	125.8	54.1	21.7			
$-\text{N}\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{H}_5)_2\right]_2$	<b>i</b>	132.4	130.3	134.9	121.3	47.8	126.9	47.9	13.1			

a) Ein Aromatensignal fehlt; die Zuordnung zu C-4 oder C-5 ist daher nicht gesichert. – b) Zuordnung: Dublett, keine Veränderung im off resonance-Spektrum. – c) Zuordnung: Dublett, Aufspaltung im off resonance-Spektrum. – d) Es wurde nur ein off resonance-Spektrum gemessen; daraus ist eine Zuordnung der Aromatensignale nicht möglich.

Tab. 2.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Ethinyltriphenylphosphoniumsalze. Kopplungskonstanten  $^nJ_{\text{CP}}$  [Hz]

s	$^2J_{\text{CP}}^o$	$^3J_{\text{CP}}^m$	$^4J_{\text{CP}}^p$	$^1J_{\text{CP}}^s$	$^1J_{\text{CP}}^{\text{C-1}}$	$^2J_{\text{CP}}^{\text{C-2}}$	$^3J_{\text{CP}}^{\text{C-3}}$	$^4J_{\text{CP}}^{\text{C-4}}$
a	12.7	14.2	3.05	100.1	187.0	31.2	4.9	—
b	12.2	14.5	3.06	100.7	190.7	32.8	4.6	
c	12.7	14.2	3.40	100.1	188.5	30.8	4.9	1.95
d	12.2	13.7	3.05	99.9	186.2	31.3	4.6	2.3
e	12.2	13.7	3.05	99.9	181.6	28.2	4.6	1.5
f	12.2	13.7	3.05	100.7	199.1	40.4		
g	12.2	14.2	2.4	100.6	200.7	41.4		
h				100.7	187.7	38.9		
i	12.2	13.7	2.9	100.1	192.9	40.0		

der Verschiebung an C-1 bemerkbar ( $\delta(5\text{f}-\text{i}) = 47.8 - 51.9$ ;  $\delta(5\text{a}-\text{e}) = 67.7 - 73.0$ ). In **5h** und **i** mit aliphatisch disubstituierter Aminogruppe ist die Tieffeldverschiebung an C-2 mit  $\delta = 125.8$  und  $126.9$  am größten.

Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von C-1 und C-2 in den (Phenylethinyl)triphenylphosphoniumsalzen **5a-e** lassen sich mit den Hammettschen  $\sigma_{\text{para}}$ -Konstanten der *para*-ständigen Reste  $\text{R}^2$  korrelieren. Die Abb. 1 zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen den beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen und den  $\sigma_{\text{para}}$ -Konstanten<sup>20</sup>. Mit zunehmendem Donorcharakter des Substituenten  $\text{R}^2$  wird das Signal von C-1 hochfeldverschoben, während für C-2 der gegenteilige Effekt beobachtet wird.

Eine Korrelation mit den Brownschen  $\sigma^{\text{C}^+}$ -Koeffizienten<sup>21</sup> gelingt nicht.

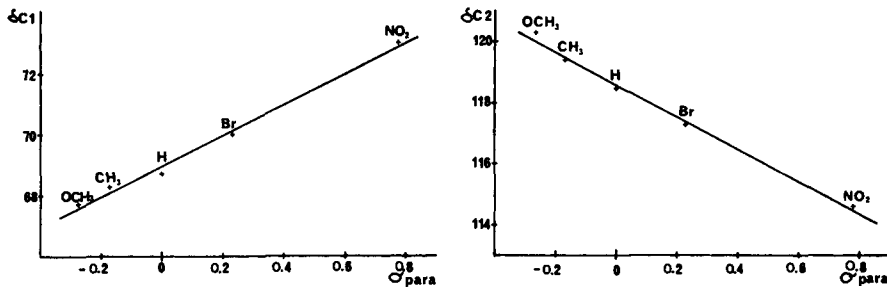


Abb. 1. Korrelation der chemischen Verschiebung von C-1 und C-2 in den (Phenylethinyl)phosphoniumsalzen **5a-e** mit  $\sigma_{\text{para}}$

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer C 60 HL der Fa. Jeol. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Spektrometer PFP 100, Fa. Jeol, Puls-Fourier-Transformationsspektren, Tetramethylsilan als innerer Standard,  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ . —  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Spektrometer PFP 100, Jeol, Puls-Fourier-Transformationsspektren, 85proz. Phosphorsäure als äußerer Standard. — IR-Spektren: Spektralphotometer Acculab, Fa. Beckman, in KBr. — MS-Spektren: Varian MAT 311 A (EI/FD-Quelle).

Alle Arbeiten werden, wenn nicht anders angegeben, unter Stickstoffschutz und in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt.

*(Acylmethyl)triphenylphosphorane*: Eine Lösung von Methyltriphenylphosphoran in 250–300 ml Benzol, die nach der Natriumamid-Methode<sup>8,22</sup> aus 37.5 g (105.0 mmol) Methyltriphenylphosphonium-bromid dargestellt wurde, versetzt man unter Rühren bei 5–10 °C tropfenweise mit einer Lösung von 50 mmol des betreffenden Säurechlorids in 100 ml Benzol. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 2 h bei Raumtemp., saugt das ausgefallene Methyltriphenylphosphonium-chlorid ab und wäscht dieses sorgfältig mit 250 ml Benzol aus. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Benzol/Essigester (30:70) umkristallisiert. Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen dargestellt:

*(p-Toluoylmethyl)triphenylphosphoran (1c)*: Aus *p*-Toluoylchlorid. Ausb. 83%, farblose Kristalle, Schmp. 180 °C. – IR: 1540 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.30 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.33 (br, 1 H, P=CH), 7.52 (mc, 19 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 21.4. – MS: *m/e* = 394 (M<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>OP (394.5) Ber. C 82.81 H 5.88 Gef. C 82.34 H 5.67

*[(Diphenylcarbamoyl)methylen]triphenylphosphoran (1f)*: Aus Diphenylcarbamoylchlorid. Ausb. 92%. Farblose Kristalle vom Schmp. 179–180 °C (Lit.<sup>23</sup> 180 °C, Misch.-Schmp.). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 17.8. – MS: *m/e* = 471 (M<sup>+</sup>).

*[(Methylphenylcarbamoyl)methylen]triphenylphosphoran (1g)*: Aus Methylphenylcarbamoylchlorid. Ausb. 85%. Farblose Kristalle vom Schmp. 153 °C. – IR: 1550 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.73 (br, 1 H, P=CH), 3.30 (s, 3 H, NCH<sub>3</sub>), 7.4 (mc, 20 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 17.8. – MS: *m/e* = 409 (M<sup>+</sup>).

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>NOP (409.5) Ber. C 79.20 H 5.91 N 3.42 Gef. C 78.97 H 5.82 N 3.33

*[(Diisopropylcarbamoyl)methylen]triphenylphosphoran (1h)*: Aus Diisopropylcarbamoylchlorid. Ausb. 79%. Gelbe Kristalle vom Schmp. 119 °C. – IR: 1525 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.28 (d, *J* = 7 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>), 2.71 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>PH</sub> = 23.3 Hz, 1 H, P=CH), 3.91 (sept, *J* = 7 Hz, 2 H, CH), 7.5 (mc, 15 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 17.5. – MS: *m/e* = 403 (M<sup>+</sup>).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>NOP (403.5) Ber. C 77.39 H 7.45 N 3.47 Gef. C 77.48 H 7.32 N 3.37

*[(Diethylcarbamoyl)methylen]triphenylphosphoran (1i)*: Aus Diethylcarbamoylchlorid. Ausb. 86%. Farblose Kristalle vom Schmp. 151–152 °C (Lit.<sup>24</sup> 151–153 °C, Misch.-Schmp.). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 17.6. – MS: *m/e* = 375 (M<sup>+</sup>).

*Ethyltriphenylphosphonium-bromide 5*. *Allgemeine Vorschrift*: Durch Zutropfen von 1.75 g (10.9 mmol) Brom zu einer Lösung von 2.9 g (11.1 mmol) Triphenylphosphan in 75 ml Methylchlorid wird unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von Triphenylphosphandibromid (**2**) dargestellt. Man versetzt mit 2 ml wasserfreiem Triethylamin (**4**) und tropft bei 0 °C eine Lösung von 10 mmol des entsprechenden Acylmethyltriphenylphosphorans **1** in Methylchlorid zu. Nach halbstündigem Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgt nach zwei verschiedenen Methoden:

A) Durch Ausschütteln mit Wasser: Der ölige Rückstand wird mit 50 ml Tetrahydrofuran (THF) und 50 ml Benzol bis zur Kristallisation digeriert. Das Salzmisch aus Triethylammonium-bromid (**7**) und Ethyltriphenylphosphonium-bromid **5** saugt man ab, löst es in 100 ml Chloroform und schüttelt diese Lösung zweimal mit je 50 ml Eiswasser aus. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der Rückstand in 20 ml Aceton aufgenommen und mit 100 ml THF versetzt. Das Ethyltriphenylphosphoniumsalz, das allmählich kristallisiert, wird abgesaugt, mit THF gewaschen und nach dem Umfällen aus Chloroform mit THF i. Ölpumpenvak. bei 70 °C getrocknet.

B) Wasserfrei, durch fraktionierende Kristallisation: Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 ml absol. THF behandelt und tropfenweise mit Methylenchlorid versetzt, bis der ölige Rückstand vollständig kristallisiert ist. Bei diesem Vorgang löst sich das Phosphoniumsalz **5**, und das Triethylammonium-bromid (**7**) bleibt ungelöst. Es wird unter Stickstoff abgesaugt. Aus dem Filtrat fällt man das Ethinyltriphenylphosphoniumsalz mit Benzol. Eventuell ölig anfallende Salze kristallisieren nach einiger Zeit beim Reiben. Die Verbindungen **5** lassen sich aus Methylenchlorid unter Zugabe von Essigester umfällen. Folgende Verbindungen wurden so dargestellt (<sup>13</sup>C-NMR-Daten vgl. Tab. 1 und 2):

(Phenylethinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5a**): Aus (Benzoylmethylen)triphenylphosphoran (**1a**)<sup>24</sup>. Aufarbeitung nach Weg A liefert 88% farblose Kristalle vom Schmp. 209 °C (Lit.<sup>1</sup>) Schmp. 209 – 211 °C. Misch.-Schmp.). – IR: 2170, 2100 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.6. – MS (FD): *m/e* = 363 (M<sup>+</sup>, Kation).

(4-Methoxyphenylethinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5b**): Aus (4-Methoxybenzoylmethylen)triphenylphosphoran (**1b**)<sup>25</sup>. Aufarbeitung nach Weg A liefert 84% mit Zers.-P. 183 °C. – IR: 2165, 2115 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.9 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.08 (mc, 2 aromatische H), 7.9 (mc, 17 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.1. – MS (FD): *m/e* = 393 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>BrOP (473.4) Ber. C 68.51 H 4.68 Gef. C 68.37 H 4.79

(4-Methylphenylethinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5c**): Aus (4-Toluoylmethylen)triphenylphosphoran (**1c**). Aufarbeitung nach Weg A liefert 78% farblose Kristalle mit Zers.-P. 231 bis 232 °C. – IR: 2160, 2105 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.45 (mc, 2 aromatische H), 8.95 (mc, 17 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.3. – MS (FD): *m/e* = 377 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>BrP (457.4) Ber. C 70.91 H 4.85 Gef. C 70.68 H 5.02

(4-Bromphenylethinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5d**): Aus (4-Brombenzoylmethylen)triphenylphosphoran (**1d**)<sup>26</sup>. Aufarbeitung nach Weg A liefert 71% farblose Kristalle mit Zers.-P. 168 – 169 °C. – IR: 2165, 2100 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.8. – MS (FD): *m/e* = 443, 441 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>P (522.2) Ber. C 59.80 H 3.67 Gef. C 59.46 H 3.57

(4-Nitrophenylethinyl)triphenylphosphonium-bromid (**5e**): Aus (4-Nitrobenzoylmethylen)triphenylphosphoran (**1e**)<sup>24</sup>. Aufarbeitung nach Weg A liefert 64% blaßgelbe Kristalle mit Zers.-P. 231 – 232 °C. – IR: 2180, 2100 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 7.9 (mc, aromatische H), 8.36 (mc, aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 7.2. – MS (FD): *m/e* = 408 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>26</sub>H<sub>19</sub>BrNO<sub>2</sub>P (488.3) Ber. C 63.95 H 3.92 N 2.87 Gef. C 63.17 H 4.13 N 2.61

[(Diphenylamino)ethinyl]triphenylphosphonium-bromid (**5f**): Aus **1f**. Aufarbeitung nach Weg A liefert 92% mit Zers.-P. 211 °C. – IR: 2160, 2140 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 7.1. – MS (FD): *m/e* = 454 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>32</sub>H<sub>25</sub>BrNP (534.4) Ber. C 71.92 H 4.71 N 2.62 Gef. C 71.73 H 4.72 N 2.42

[(Methylphenylamino)ethinyl]triphenylphosphonium-bromid (**5g**): Aus **1g**. Aufarbeitung nach Methode B liefert 93% farblose hygroskopische Kristalle mit Zers.-P. 121 °C. – IR: 2150 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.73 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>), 7.5 (mc, 20 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.7. – MS (FD): *m/e* = 392 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>27</sub>H<sub>23</sub>BrNP (472.4) Ber. C 68.65 H 4.91 N 2.97 Gef. C 68.32 H 4.98 N 2.74

[(Diisopropylamino)ethinyl]triphenylphosphonium-bromid (**5h**)<sup>27,28</sup>: Aus **1h**. Aufarbeitung nach Methode B liefert 88% farblose Kristalle vom Schmp. 141 – 142 °C. – IR: 2080 cm<sup>-1</sup>

(C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.33 (d, *J* = 6.7 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>), 3.63 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H, C–H), 7.75 (mc, 15 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.6. – MS (FD): *m/e* = 386 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>BrNP (466.4) Ber. C 66.96 H 6.27 N 3.00 Gef. C 66.72 H 6.08 N 2.84

[(Diethylamino)ethinyl]triphenylphosphonium-bromid (**5i**): Aus **1i**. Aufarbeitung nach Methode B liefert 85% farblose hygroskopische Kristalle mit Zers.-P. 139°C. – IR: 2140 cm<sup>-1</sup> (C≡C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.32 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.43 (q, *J* = 7.2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 7.7 (mc, 15 aromatische H). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 6.3. – MS (FD): *m/e* = 358 (M<sup>+</sup>, Kation).

C<sub>24</sub>H<sub>25</sub>BrNP (438.4) Ber. C 65.76 H 5.75 N 3.19 Gef. C 65.62 H 5.82 N 2.94

- 1) l. Mitteil.: *H. J. Bestmann* und *W. Kloeters*, *Angew. Chem.* **89**, 55 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 45 (1977). – Gilt zugleich als 42. Mitteil. der Reihe „Reaktionen mit Phosphinalkylenen“; 41. Mitteil.: *H. J. Bestmann*, *J. Lienert* und *E. Heid*, *Chem. Ber.* **115**, 3875 (1982); 40. Mitteil.: *H. J. Bestmann* und *K. Li*, *Chem. Ber.* **115**, 828 (1982).
- 2) *H. G. Viehe* und *E. Franchimont*, *Chem. Ber.* **95**, 319 (1962).
- 3) Vgl. dazu auch *H. Hoffmann* und *H. Förster*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 983.
- 4) *E. E. Schweizer*, *C. S. S. Kim*, *C. S. Labaw* und *W. P. Murray*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 7; *E. E. Schweizer* und *S. V. DeVoe*, *J. Org. Chem.* **40**, 144 (1975); *E. E. Schweizer*, *S. DeVoe Goff* und *W. P. Murray*, *J. Org. Chem.* **42**, 200 (1977); *M. A. Calcagno* und *E. E. Schweizer*, *J. Org. Chem.* **43**, 4207 (1978).
- 5) *N. Morita*, *J. I. Dickstein* und *S. I. Miller*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2103; *N. Morita* und *S. I. Miller*, *J. Org. Chem.* **42**, 4245 (1977); *E. E. Schweizer* und *S. DeVoe Goff*, *J. Org. Chem.* **43**, 2972 (1978).
- 6) *H. J. Bestmann*, *J. Lienert* und *L. Mott*, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 24 (1968).
- 7) Wir bevorzugen auch hier die ionogene Form von **2**; vgl. dazu Lit. 6).
- 8) *H. J. Bestmann*, *Angew. Chem.* **77**, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 583, 645, 830 (1965); *H. J. Bestmann* und *R. Zimmermann*, *Fortschr. Chem. Forsch.* **20**, 1 (1971).
- 9) Vgl. dazu *H. J. Bestmann*, *G. Joachim*, *I. Lengyel*, *S. F. M. Oth*, *J. Merenyi* und *J. Weitkamp*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3355; *H. J. Zeliger*, *J. P. Snyder* und *H. J. Bestmann*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2199; **1970**, 38; *J. P. Snyder* und *H. J. Bestmann*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3317.
- 10) *H. J. Bestmann*, *R. Saalfrank* und *J. P. Snyder*, *Angew. Chem.* **81**, 227 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 216 (1969); *H. J. Bestmann* und *K. Roth*, *Angew. Chem.* **93**, 587 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 587 (1981); *H. J. Bestmann* und *K. Roth*, *Chem. Ber.* **115**, 161 (1982).
- 11) *H. J. Bestmann*, *Chem. Ber.* **95**, 58 (1962).
- 12) Die Darstellung der entsprechenden Thioverbindung gelang uns auf andere Weise, worüber wir in einer folgenden Mitteil. berichten werden.
- 13) Vgl. dazu auch *G. W. Wood*, *J. M. McIntosh* und *P. Y. Lau*, *J. Org. Chem.* **40**, 636 (1975).
- 14) *T. A. Albright*, *W. J. Freeman* und *E. E. Schweizer*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2946 (1975).
- 15) *H. J. Bestmann* und *W. Kloeters*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3343.
- 16) Vgl. dazu auch *D. Rosenberg* und *W. Drenth*, *Tetrahedron* **27**, 3893 (1971).
- 17) Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von 1-Propinyltriphenylphosphonium-bromid wurde bereits unter Lit. 14) beschrieben.
- 18) *L. Libit* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1370 (1974).
- 19) *E. Breitmeier* und *W. Voelter*, „<sup>13</sup>C-Spektroskopie“, S. 141, Verl. Chemie, Weinheim, New York 1978.
- 20) *E. S. Gould*, „Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie“, 2. Aufl., S. 265, Verl. Chemie, Weinheim 1969.
- 21) *H. C. Brown*, *M. Percasamy* und *K.-T. Liu*, *J. Org. Chem.* **46**, 1646 (1981); *D. P. Kelly*, *M. J. Jenkins* und *R. A. Mantello*, *J. Org. Chem.* **46**, 1650 (1981).
- 22) *G. Wittig*, *H. Eggers* und *P. Duffner*, *Liebigs Ann. Chem.* **619**, 10 (1958).
- 23) *A. J. Speziale* und *K. W. Ratts*, *J. Org. Chem.* **28**, 465 (1963).
- 24) *G. R. Harvey*, *J. Org. Chem.* **31**, 1587 (1966).
- 25) *H. J. Bestmann* und *B. Arnason*, *Chem. Ber.* **95**, 1513 (1962).
- 26) *S. Flizar*, *R. F. Hudson* und *G. Saluatori*, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1580 (1963).
- 27) *D. B. Denney*, *L. C. Smith*, *J. Song*, *C. J. Rossi* und *C. D. Hall*, *J. Org. Chem.* **28**, 778 (1963).
- 28) Das entsprechende Perchlorat wurde auch auf anderem Wege dargestellt. *H. Wolf*, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1981; *R. Weiß* und *H. Wolf*, unpubliziert.

[229/82]